

Rec'd PGT/PTO 06 DEC 2004

10/517076
PCT/JP03/07185
18.07.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 05 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 6月 6日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-165439
[ST. 10/C]: [JP2002-165439]

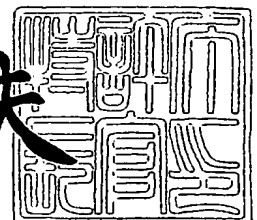
出 願 人
Applicant(s): ソニーケミカル株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 02-0016
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J 2/06
H01B 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県鹿沼市さつき町18 ソニーケミカル株式会社
鹿沼事業所 第1工場内

【氏名】 神谷 和伸

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県鹿沼市さつき町18 ソニーケミカル株式会社
鹿沼事業所 第1工場内

【氏名】 小嶋 亮二

【特許出願人】

【識別番号】 000108410

【氏名又は名称】 ソニーケミカル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100102875

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番18号虎ノ門興業ビル3階

【弁理士】

【氏名又は名称】 石島 茂男

【電話番号】 03-3592-8691

【選任した代理人】

【識別番号】 100106666

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番18号虎ノ門興業ビル3
階

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 英樹

【電話番号】 03-3592-8691

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 040051

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9801419

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂粒子及び導電性粒子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクリル樹脂を主成分とし、最大圧縮変形率が 60% 以上であり、かつ、60% 圧縮変形するのに必要な荷重が 60 mN 以下である樹脂粒子。

【請求項 2】 アクリル樹脂を主成分とし、最大圧縮変形率が 60% 以上であり、かつ、60% 圧縮変形するのに必要な荷重が 30 mN 以下である樹脂粒子。

【請求項 3】 前記樹脂粒子は、モノマーを含有する処理液を、多孔質膜を介して媒体液に圧入して、前記処理液の液滴を前記媒体液中に形成し、前記液滴を構成する処理液を硬化させて形成された請求項 1 又は請求項 2 のいずれか 1 項記載の樹脂粒子。

【請求項 4】 前記樹脂粒子を構成するアクリル樹脂は、ウレタン化合物と、アクリル酸エステルとを含有するモノマーの重合体で構成された請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の樹脂粒子。

【請求項 5】 前記モノマー 100 重量部に対し、前記ウレタン化合物は 5 重量部以上含有された請求項 4 記載の樹脂粒子。

【請求項 6】 前記モノマー 100 重量部に対し、前記ウレタン化合物は 25 重量部以上含有された請求項 4 記載の樹脂粒子。

【請求項 7】 前記ウレタン化合物は、多官能ウレタンアクリレートで構成された請求項 4 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の樹脂粒子。

【請求項 8】 前記ウレタン化合物は、2 官能ウレタンアクリレートで構成された請求項 4 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の樹脂粒子。

【請求項 9】 前記樹脂粒子を構成するアクリル樹脂は、直鎖構造を有するアクリル酸エステルと、分枝構造を有するアクリル酸エステル的一方又は両方を含有するモノマーの重合体で構成された請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の樹脂粒子。

【請求項 10】 請求項 1 乃至請求項 9 記載の樹脂粒子に導電材料が付着された導電性粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は樹脂粒子の技術に関し、特に、導電性粒子の芯材に用いられる樹脂粒子を製造する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、接着材料中に導電性粒子が分散された異方導電性接着剤は、半導体素子や配線板等の接続に広く用いられている。

従来技術の異方導電性接着剤を用いて2枚の配線板を接続する場合について説明する。図8(a)の符号110、120は配線板を示している。配線板110、120の金属配線115、125が形成された面を互いに対向させ、位置合わせによって金属配線115、125を互いに対向させた後、配線板110、120の金属配線115、125が形成された面で異方導電性接着剤130を挟み込む。

【0003】

その状態で全体を加熱押圧すると、加熱によって異方導電性接着剤130の接着材料138が軟化し、押圧によって金属配線115、125が軟化した接着材料138を押し退け、接着材料138中に分散された導電性粒子135が金属配線115、125で挟み込まれる。

【0004】

更に加熱を続けると、金属配線115、125が導電性粒子135を挟み込んだ状態で接着材料138が硬化し、図8(b)に示すような電気装置101が得られる。この電気装置101では2枚の配線板110、120が、硬化した接着材料139によって機械的に接続されただけでなく、導電性粒子135を介して電氣的にも接続されている。

ところで、導電性粒子135として圧縮変形率の高いものを用いると、加熱押圧の工程で導電性粒子が圧縮変形するので、導電性粒子と金属配線との接触面積が大きくなり、導通信頼性が向上することが知られている。

【0005】

このような導電性粒子としては、樹脂粒子からなる芯材粒子の表面に導電層が形成されたものが公知である（特開平11-73817）。芯材粒子に用いられる樹脂粒子は、粒径の小さい樹脂粒子を凝集させる凝集法や、乳化重合によってシード粒子を成長させるシード重合法で形成されており、そのような樹脂粒子は圧縮変形率が高いので、導電性粒子全体の圧縮変形率も高くなる。

しかしながら、そのような導電性粒子であっても圧縮変形率が充分でなく、変形量を大きくするために押圧荷重を大きくすると、導電性粒子が破断する場合がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来技術の不都合を解決するために創作されたものであり、その目的は、小さい荷重で大きく変形する樹脂粒子を製造することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、発明者等が鋭意検討を行った結果、芯材粒子である樹脂粒子が60%以上圧縮変形するものであれば、導電性粒子全体の変形量が充分に大きくなり、電気装置の導通信頼性が高くなることがわかった。

最大圧縮変形率が高くても、圧縮に必要な荷重が大きいと被着体が損傷する原因になる。本発明者等が更に検討を行った結果、樹脂粒子を60%変形するのに必要な荷重が60mN以下であれば、加熱押圧時に被着体が損傷を受けないことがわかった。

【0008】

上記課題を解決するためになされた請求項1記載の発明は、アクリル樹脂を主成分とし、最大圧縮変形率が60%以上であり、かつ、60%圧縮変形するのに必要な荷重が60mN以下である樹脂粒子である。

請求項2記載の発明は、アクリル樹脂を主成分とし、最大圧縮変形率が60%以上であり、かつ、60%圧縮変形するのに必要な荷重が30mN以下である樹脂粒子である。

請求項3記載の発明は、請求項1又は請求項2のいずれか1項記載の樹脂粒子

であって、前記樹脂粒子は、モノマーを含有する処理液を、多孔質膜を介して媒体液に圧入して、前記処理液の液滴を前記媒体液中に形成し、前記液滴を構成する処理液を硬化させて形成された樹脂粒子である。

請求項 4 記載の発明は、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の樹脂粒子であって、前記樹脂粒子を構成するアクリル樹脂は、ウレタン化合物と、アクリル酸エステルとを含有するモノマーの重合体で構成された樹脂粒子である。

請求項 5 記載の発明は、請求項 4 記載の樹脂粒子であって、前記モノマー 100 重量部に対し、前記ウレタン化合物は 5 重量部以上含有された樹脂粒子である。

請求項 6 記載の発明は、請求項 4 記載の樹脂粒子であって、前記モノマー 100 重量部に対し、前記ウレタン化合物は 25 重量部以上含有された樹脂粒子である。

請求項 7 記載の発明は、請求項 4 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の樹脂粒子であって、前記ウレタン化合物は多官能ウレタンアクリレートで構成された樹脂粒子である。

請求項 8 記載の発明は、請求項 4 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の樹脂粒子であって、前記ウレタン化合物は、2 官能ウレタンアクリレートで構成された樹脂粒子である。

請求項 9 記載の発明は、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の樹脂粒子であって、前記樹脂粒子を構成するアクリル樹脂は、直鎖構造を有するアクリル酸エステルと、分枝構造を有するアクリル酸エステル的一方又は両方を含有するモノマーの重合体で構成された樹脂粒子である。

請求項 10 記載の発明は、請求項 1 乃至請求項 9 記載の樹脂粒子に導電材料が付着された導電性粒子である。

【0009】

尚、本発明で圧縮変形率とは、微小圧縮試験で 2.65 mN/秒の条件で荷重を加え、樹脂粒子を圧縮変形した場合に、荷重を加える前の樹脂粒子の粒径（初期粒径）を R_0 、樹脂粒子の荷重を加えた時の粒径を R_1 とすると、下記式（1）で表される値である。

式(1): $(R_0 - R_1) / R_0 \times 100 = \text{圧縮変形率}(\%)$

最大圧縮変形率とは、上記微小圧縮試験で樹脂粒子が破断するまで荷重を加えたときに測定される圧縮変形率のことである。

【0010】

本願発明でアクリルモノマーとはアクリル酸エステル（アクリレート）と、メタクリル酸エステル（メタクリレート）の両方を指す。また、本願発明でモノマーとは、加熱や紫外線照射などにより重合するものであれば、2個以上のモノマーの重合体であるオリゴマーも含まれる。

本発明の樹脂粒子は、最大圧縮変形率が60%以上と非常に大きいだけでなく、60%変形するのに要する荷重が60mN以下と非常に小さい。

【0011】

本発明の導電性粒子は、上記のような樹脂粒子の表面に導電材料を付着させるなどの手段で導電層が形成されており、そのような導電性粒子を所定割合で接着材料中に分散させて異方導電性接着剤を作製し、該異方導電性接着剤を用いて配線板の接続を行うと、配線に挟まれた導電性粒子は小さい荷重で大きく圧縮変形するだけでなく、導電性粒子の樹脂粒子は60%圧縮変形しても破断しないので、導通信頼性の高い電気装置が得られる。

【0012】

従来のアクリル樹脂粒子は、上述した凝集法やシード重合法等の方法で作製されており、そのようなアクリル樹脂粒子に最大圧縮変形率が60%以上のものはない。

これに対し、多孔質膜を介して処理液を媒体液に圧入する所謂膜乳化法により処理液の液滴を形成した後、該液滴中のアクリルモノマーを重合させることで液滴を硬化させたところ、最大圧縮変形率が60%以上の樹脂粒子が得られた。

【0013】

膜乳化法では樹脂粒子の粒径は、多孔質膜の細孔径によって変化するので、多孔質膜としてSPG（Shirasu Porous Glass）膜のように細孔分布の幅が極めて狭いものを用いれば、粒径分布が均一な樹脂粒子が得られる。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の樹脂粒子を製造する工程の一例について詳細に説明する。

図1の符号10は本発明に用いる乳化装置を示している。乳化装置10は乳化槽20と、媒体液タンク11と、処理液タンク12とを有している。

図2は乳化槽20を示しており、乳化槽20は円筒状の外筒21と、円筒状の内筒22とを有している。内筒22の径は外筒21よりも小さく、内筒22は外筒21内に隙間を持って挿入されている。

【0015】

図3(a)を参照し、内筒22は円筒状に成形された多孔質膜（ここではSPG膜）で構成されており、内筒22と外筒21との隙間と、内筒22の内部空間とは多孔質膜の細孔29によって接続されている。

図3(a)の符号25は外筒21と内筒22との間の隙間からなる第一の空間を示しており、同図の符号26は内筒22の内部空間からなる第二の空間を示している。

【0016】

図1を参照し、乳化槽20には、外筒21の上端と内筒22の上端とを塞ぐ上蓋27と、外筒21の下端と内筒22の下端とを塞ぐ下蓋28とが取り付けられており、第一の空間25と、第二の空間26は上蓋27と下蓋28によってそれぞれ密閉されている。

媒体液タンク11は配管15によって上蓋27と下蓋28に接続され、処理液タンク12は配管16によって下蓋28に接続されている。

【0017】

媒体液タンク11に液体を配置し、媒体液タンク11の循環ポンプを起動すると、媒体液タンク11に配置された液体が第二の空間26を循環するようになっている。他方、処理液タンク12に液体を配置し、窒素ガス圧により処理液12タンクの液体を押し出すと、該液体が第一の空間25に供給されるようになっている。

【0018】

この乳化装置 10 を用いて樹脂粒子を形成する場合には、内筒 22 を構成する多孔質膜に対して濡れ性の低いモノマー（ここでは、ウレタン化合物であるウレタンアクリレートと、アクリル酸エステルとの混合物）からなる処理液を処理液タンク 12 に配置し、該アクリルモノマーよりも多孔質膜に対する濡れ性の高い溶液（ここでは水）に分散安定剤が添加された媒体液を配置する。

【0019】

次いで、媒体液タンク 11 の媒体液を循環させると共に、処理液タンク 12 の処理液を第一の空間 25 に供給する。

図 3（b）は処理液 32 が第一の空間 25 に供給され、媒体液 31 が第二の空間 26 を循環した状態を示している。

第一の空間 25 の処理液 32 の圧力が、第二の空間 26 を循環する媒体液 31 の圧力よりも高くすると、処理液 32 が第二の空間 26 を流れる細孔 29 を通過して第二の空間 26 に圧入され、細孔 29 を通過した処理液 32 が第二の空間 26 を流れる媒体液 31 に分散されて処理液 32 からなる液滴 33 が形成される。

【0020】

媒体液 31 中に所定密度の液滴 33 が形成されたところで、媒体液 31 の循環と処理液 32 の供給を止めて乳化装置 10 から媒体液 31 を取り出す。

図 4（a）の符号 35 は、媒体液 31 中に所定密度の液滴 33 が形成されてなる乳濁液を示している。

ここでは、処理液には、予め、加熱によってモノマーの重合を促進させる重合開始剤が添加されており、乳濁液 35 を加熱すると、液滴 33 に含まれるモノマーが重合して液滴 33 が硬化し、図 4（b）に示すように、モノマーの重合体からなる樹脂粒子 30 が形成される。

【0021】

この樹脂粒子 30 は上述したような膜乳化法により形成されるため、粒径分布が均一である。また、ウレタン化合物と、アクリル酸エステルを用いて膜乳化法で形成された樹脂粒子は、最大圧縮変形率が 60% と非常に大きく、かつ、60% 変形するのに必要な荷重が 60 mN 以下と小さい。

【0022】

上記工程で作製された樹脂粒子 30 の表面に導電材料である金属材料を付着させて導電層 36 を形成すれば、図 5 に示すような導電性粒子 37 が得られる。

次に、この導電性粒子 37 を用いた異方導電性接着剤について説明する。熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂と、該エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤と、有機溶剤とを混合し、ペースト状の接着材料を作製する。

【0023】

次いで、この接着材料に上記導電性粒子 37 を分散させてペースト状の異方導電性接着剤を製造した後、該異方導電性接着剤をフィルム状に成形する。図 6 の符号 39 はフィルム状に成形された異方導電性接着剤からなる接着フィルムを示している。

次に、この接着フィルム 39 を用いて電気装置を製造する工程について説明する。

【0024】

図 7 (a) の符号 41、45 はそれぞれ配線板を示している。配線板 41、45 は基板 42、46 と、基板 42、46 の片面に形成された金属配線 43、47 とを有している。

配線板 41、45 の金属配線 43、47 が形成された面を対向させ、配線板 41、45 の間に上述した接着フィルム 39 を配置し、位置合わせによって金属配線 43、47 同士を対向配置した後、2 枚の配線板 41、45 で接着フィルム 39 を挟み込む。

【0025】

その状態で配線板 41、45 を加熱押圧すると、加熱によって接着フィルム 39 の接着材料 38 が軟化し、押圧によって金属配線 43、47 が軟化した接着材料 38 を押し退け、接着材料 38 に分散された導電性粒子 37 が金属配線 43、47 に挟み込まれる (図 7 (b))。

導電性粒子 37 の芯材である樹脂粒子 30 は最大圧縮変形率が 60% 以上と大きいだけではなく、60 mN 以下の小さい荷重で 60% まで圧縮変形するので、金属配線 43、47 に挟み込まれた導電性粒子 37 は小さい荷重で大きく変形し、導電性粒子 37 と金属配線 43、47 との接触面積が非常に大きくなる。

【0026】

更に、加熱を続けると、導電性粒子37が金属配線43、47に挟み込まれた状態で、熱硬化性樹脂が重合して接着材料38が硬化し、効果した接着材料38によって配線板41、45が固定される。

図7(c)の符号40は硬化した接着材料49によって2枚の配線板41、45が接続された電気装置を示している。この電気装置40では硬化した接着材料49によって配線板41、45が電氣的に接続されただけではなく、導電性粒子37を介して電氣的にも接続されている。

また、導電性粒子37と金属配線43、47との接触面積が大きいので、この電気装置40の導通信頼性は高い。

【0027】

【実施例】

<実施例A>

アクロイル基を3個以上有するウレタン化合物である多官能ウレタンアクリレートと、アクリル酸エステルとの混合物からなる10種類のモノマー（アクリルモノマー）を作製し、各アクリルモノマー100重量部に対し、界面活性剤である日本油脂（株）製の商品名「ノニオンS-10」0.05重量部と、過酸化物重合開始剤である日本油脂（株）製の商品名「パーロイルL」を1重量部とを添加、混合し、処理液を作製した。

【0028】

次に、蒸留水1450重量部に、高分子分散安定剤としてポリビニルアルコール（（株）クラレ製の商品名「PVA-205」）10重量部と、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（日本油脂（株）製の商品名「ニューレックスR」）0.8重量部と、硫酸ナトリウム1.2重量部とを添加、混合して媒体液を作製した。

【0029】

この処理液と媒体液を用い、上記工程で膜乳化法により乳濁液を形成した後、該乳濁液を加熱して液滴中のアクリルモノマーを重合させ、直径が5 μ m程度の樹脂粒子を得た（実施例A1～A8、比較例a1、a2）。

また、その他の例として、3官能アクリレートと2官能アクリレートとを混合して3種類のアクリルモノマーを作製し、これらのアクリルモノマーを用いて実施例A9、A10、比較例a3の樹脂粒子を製造した。

アクリルモノマーの組成を下記表1に記載する。

【0030】

【表1】

表1：モノマー組成と測定結果

モノマー組成	圧縮荷重 (mN)	圧縮変位 (μ m)	粒径 (μ m)	圧縮 変形率 (%)	圧縮率60% 時の荷重値 (mN)	膜 乳 化	
U-4H:A-HD=15:85	57.05	3.35	5.57	60	55.4	○	実施例 A1
U-4H:A-HD=25:75	56.12	3.56	5.85	61	50.4	○	実施例 A2
U-4H:A-HD=35:65	45.17	3.24	5.36	60	41.7	△	実施例 A3
UN3320HB:A-HD=4:96	40.53	3.10	5.31	58	—	×	比較例 a1
UN3320HB:A-HD=5:95	—	—	—	58	—	×	比較例 a2
UN3320HB:A-HD=8:92	69.35	3.65	5.39	68	37.3	○	実施例 A4
UN3320HB:A-HD=10:90	—	—	—	68	37.3	△	実施例 A5
UN3320HB:A-HD=12:88	52.02	3.38	5.61	60	49.2	△	実施例 A6
UN3320HB:A-HD=15:85	—	—	—	60	49.2	△	実施例 A7
UN3320HC:A-HD=8:92	54.56	3.27	5.13	64	40.0	○	実施例 A8
イソアズレート:A-HD=5:95	45.81	3.40	5.63	60	43.8	○	実施例 A9
イソアズレート:A-HD=10:90	46.47	3.35	5.38	62	39.7	○	実施例 A10
イソアズレート:A-HD=20:80	—	—	—	—	—	△	比較例 a3

* 上記表中のモノマー組成の比率はモノマーの配合重量の比率である

【0031】

ここでは、多官能ウレタンアクリレートとして4官能ウレタンアクリレートである新中村化学工業（株）製の商品名「U-4H」と、6官能ウレタンアクリレートである根上工業（株）製の商品名「UN3320HB」、商品名「UN3320HC」とを用いた。

アクリル酸エステルとしては、2官能アクリル酸エステルである1,6-ヘキサジオールジアクリレート（新中村化学工業（株）製の商品名「A-HD」）を用いた。

【0032】

また、3官能アクリレートとしては、環状ウレタン結合を有するウレタン化合

物であるトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレート（SARTOMER社製の商品名「SR-368」）を用いた。

各実施例の樹脂粒子のうち、粒径が $5\mu\text{m}$ 程度のものを選択して、微小圧縮試験により下記に示す「圧縮荷重」、「初期粒径」、「圧縮変位」、「最大圧縮変形率」、「圧縮率60%時の荷重」を測定した。

【0033】

〔圧縮荷重〕樹脂粒子に2.65mN/秒の条件で樹脂粒子が破断するまで荷重を加え、樹脂粒子が破断するときの荷重を測定した。

〔初期粒径〕荷重を加える前の樹脂粒子の粒径を測定した。

〔圧縮変位〕初期粒径から樹脂粒子が破断するときの粒径を引いて求めた。

〔圧縮変形率〕上記初期粒径の値と、圧縮変位の値から、樹脂粒子が破断するときの圧縮率（最大圧縮変形率、単位%）を算出した。

〔圧縮率60%時の荷重〕樹脂粒子に2.65mN/秒の条件で荷重を加え、樹脂粒子を60%圧縮変形するときの値を測定した。

【0034】

測定された値を上記表1に記載した。

また、樹脂粒子を製造する工程で、膜乳化工程が問題無く行われ、得られた樹脂粒子の粒径分布が均一であったものを「○」、処理液が膜乳化されたが、樹脂粒子の粒径調整が困難であり、樹脂粒子の粒径分布が不揃いであったものを「△」、膜乳化できない、又は、膜乳化ができたとしても、樹脂粒子の粒径調整が出来なかったものを「×」として評価し、上記表1～3中の「膜乳化」の欄に記載した。

【0035】

アクリルモノマー100重量部に対して多官能ウレタンアクリレートが8重量部以上含有された実施例A1～A8は最大圧縮変形率が60%以上であり、かつ、圧縮率60%時の荷重値が30mN以上60mN以下の範囲にあった。

他方、アクリルモノマー100重量部に対して多官能ウレタンアクリレートが5重量部以下含有された比較例a1、a2では、圧縮変形率が60%未満と低く、また、膜乳化も困難であった。

【0036】

また、アクリルモノマー100重量部に対して多官能ウレタンアクリレートが35重量部添加された実施例A3では、最大圧縮変形率が充分大きかったものの、製造の工程で多官能ウレタンアクリレートとアクリル酸エステルとの相溶性が悪く、処理液が均一にならなかった。

このことから、アクリルモノマー100重量部中の多官能ウレタンアクリレートの最適含有量は8重量部以上35重量部未満であることがわかる。

【0037】

また、アクリルモノマーにイソシアヌレートを用いた実施例A9、A10と比較例a3とを比較すると、アクリルモノマー100重量部に対するイソシアヌレートの添加量が5重量部以上20重量部未満であった実施例A9、A10の樹脂粒子では、その製造工程で膜乳化が問題無く行われ、最大圧縮変形率が60%を超えたのに対し、イソシアヌレートの添加量が20重量部であった比較例a3では膜乳化法により樹脂粒子を形成するのが困難であり、粒径の揃った樹脂粒子が得られなかった。このことから、アクリルモノマー100重量部中のイソシアヌレートの最適含有量は5重量部以上20重量部未満であることがわかる。

【0038】

<実施例B>

アクリルモノマーとして、ウレタン化合物であり、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートと、ヘキサメチレンジイソシアネートの付加反応物からなる2官能ウレタンアクリレート（共栄社化学（株）製の商品名「AH600」）を25重量部と、その他の種類のアクリルモノマー75重量部とを混合したものをを用いた以外は上記実施例Aと同じ条件で実施例B1～B4、比較例b1の樹脂粒子を作製した。

【0039】

また、その他の実施例として、1,9-ノナンジオールジメタクリレート15重量部と、2-メチル-1,8-オクタンジオールジメタクリレート85重量部との混合物（新中村化学工業（株）製の商品名「IND」）からなるアクリルモノマーを用いて樹脂粒子を作製し、実施例B5とした。

これらのアクリルモノマーの組成を下記表 2 に記載した。

【0040】

【表 2】

表 2: モノマー組成と測定結果

モノマー組成	圧縮荷重 (mN)	圧縮変位 (μm)	粒径 (μm)	圧縮 変形率 (%)	圧縮率 60% 時の荷重値 (mN)	膜 乳 化	
AH600: A-HD=25:75	45.36	3.49	5.33	66	31.4	○	実施例 B1
AH600: (A-DOD: A-NPG) =25:75 (15:85)	47.86	3.38	5.08	67	32.1	○	実施例 B2
AH600: (A-DOD: A-NPG) =25:75 (25:75)	56.66	3.16	5.10	62	49.0	○	実施例 B3
AH600: (PTMGA-250: A-NPG) =25:75 (15:85)	48.68	3.61	5.44	66	32	○	実施例 B4
AH600: (PTMGA-250: A-NPG) =25:75 (25:75)	43.89	2.91	5.20	56	—	○	比較例 b1
IND	45.90	3.41	5.20	65	33.6	○	実施例 B5

* 上記表中のモノマー組成の比率はモノマーの配合重量の比率である

【0041】

ここでは、その他の種類のアクリルモノマーとして、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート（新中村化学工業（株）製の商品名「A-HD」）と、1, 10-デカンジオールジアクリレート（新中村化学工業（株）製の商品名「A-DOD」）と、ネオペンチルグリコールジアクリレート（新中村化学工業（株）製の商品名「A-NPG」）と、2官能アクリル酸エステルであるポリテトラメチレングリコールジアクリレート（共栄社化学（株）製の商品名「PTMGA-250」）とを用いた。

【0042】

実施例 B1～B5、比較例 b1 の樹脂粒子について、上記実施例 A1 と同じ条件で、「圧縮荷重」、「初期粒径」、「圧縮変位」、「最大圧縮変形率」、「圧縮率 60% 時の荷重」を測定し、「膜乳化」を評価した。これらの結果を上記表 2 に記載した。

上記表 2 から明かなように、実施例 B1～B5 の樹脂粒子は、圧縮変形率が 60% 以上であり、60% 圧縮変形時の荷重値が 30 mN 以上 60 mN 未満の範囲にあった。

【0043】

他方、アクリルモノマー100重量部中に、ポリテトラメチレングリコールが25重量部含有された比較例b1の樹脂粒子は、圧縮変形率が60%に達しなかった。ポリテトラメチレングリコールの含有量が15重量部であった実施例B4では最大圧縮変形率が60%を超えたことから、アクリルモノマー100重量部中のポリテトラメチレングリコールの含有量は25重量部未満が好ましいことがわかる。

【0044】

<実施例C>

アクリルモノマーとして、長鎖（炭素数が10個以上）の直鎖構造を有するアクリル酸エステルと、分枝構造を有するアクリル酸エステルのいずれか一方又は両方からなる9種類のアクリルモノマーを用いた以外は、上記実施例Aと同じ条件で実施例C1～実施例C7、比較例c1、c2の樹脂粒子を作製した。

【0045】

これらのアクリルモノマーの組成を下記表3に記載する。

【0046】

【表3】

表3：モノマー組成と測定結果

モノマー組成	圧縮荷重 (mN)	圧縮変位 (μ m)	粒径 (μ m)	圧縮 変形率 (%)	圧縮率60% 時の荷重値 (mN)	膜 乳 化	
A-DOD:A-NPG=80:20	—	—	—	—	—	×	比較例 c1
A-DOD:A-NPG=70:30	44.36	3.62	5.05	72	19.5	○	実施例 C1
A-DOD:A-NPG=60:40	48.93	2.85	5.18	53	—	○	比較例 c2
PTMGA-250:A-TMPT=7:3	32.09	3.17	5.10	62	28.0	○	実施例 C2
PTMGA-250:A-TMPT=6:4	36.25	3.24	5.03	64	27.5	○	実施例 C3
PTMGA-250:A-TMPT=5:5	51.91	3.63	5.65	64	37.8	○	実施例 C4
PTMGA-250:A-TMPT=4:6	43.20	3.26	5.35	61	41.7	○	実施例 C5
A-HD	41.24	3.32	5.00	66	27.1	○	実施例 C6
A-IBD-2E	34.26	3.33	5.18	64	24.4	○	実施例 C7

*上記表中のモノマー組成の比率はモノマーの配合重量の比率である

【0047】

ここでは、長鎖の直鎖構造を有するアクリル酸エステルとして、2官能アクリル酸エステルである1, 10-デカンジオールジアクリレート（新中村化学工業

(株)製の商品名「A-DOD」と、2官能アクリル酸エステルであるポリテトラメチレングリコールジアクリレート(共栄社化学(株)製の商品名「PTMGA-250」と、2官能アクリル酸エステルである1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(新中村化学工業(株)製の商品名「A-HD」)を用いた。

【0048】

また、分枝構造を有するアクリル酸エステルとして、2官能アクリル酸エステルであるネオペンチルグリコールジアクリレート(新中村化学工業(株)製の商品名「A-NPG」と、2官能アクリル酸エステルであるトリメチロールプロパントリアクリレート(新中村化学工業(株)製の商品名「A-TMPT」と、2官能アクリル酸エステルであるエトキシ化2-メチル-1,3-プロパンジオールジアクリレート(新中村化学工業(株)製の商品名「A-IBD-2E」)を用いた。

【0049】

これらの樹脂粒子について、上記実施例A1と同じ条件で、「圧縮荷重」、「初期粒径」、「圧縮変位」、「最大圧縮変形率」、「圧縮率60%時の荷重」を測定し、「膜乳化」を評価した。これらの結果を上記表3に記載した。

上記表3から明かなように、アクリルモノマー100重量部のうち、長鎖の直鎖構造を有する1,10-デカンジオールジアクリレートが70重量部含有された実施例C1は最大圧縮変形率が60%を超え、かつ、圧縮率60%時の荷重値が30mN以下と小さかった。

【0050】

これに対し、1,10-デカンジオールジアクリレートが80重量部含有された比較例c1では、膜乳化の工程でアクリルモノマーが媒体液に分散されなかったため樹脂粒子そのものが製造できず、1,10-デカンジオールジアクリレートの含有量が60重量部であった比較例2では最大圧縮変形率が60%未満であった。

また、長鎖の直鎖構造を有するアクリル酸エステルとして、ポリテトラメチレングリコールジアクリレートを用いた実施例C2~C5は最大圧縮変形率が全て60%以上になっており、特に、アクリルモノマー100重量部のうち、ポリテ

トラメチレングリコールジアクリレートが60重量部以上含有された実施例C2、C3は、圧縮率60%時の荷重が30mN以下と非常に小さかった。

【0051】

また、長鎖の直鎖構造を有する1,6-ヘキサンジオールジアクリレートからなるアクリルモノマーを用いた実施例C6と、分枝構造を有するエトキシ化2-メチル-1,3-プロパンジオールジアクリレートからなるアクリルモノマーを用いた実施例C7も、最大圧縮変形率が60%以上であり、かつ、圧縮率60%時の荷重が30mN以下と非常に小さかった。

【0052】

<実施例D>

アクリルモノマーとして、ウレタン化合物である2官能ウレタンアクリレートと、アクリル酸エステルとの混合物からなる5種類のアクリルモノマーを用いた以外は上記実施例と同じ条件で実施例D1～D3、比較例d1、d2の樹脂粒子を作製した。

また、その他の例として、2官能(メタ)アクリル酸エステルからなるアクリルモノマーを用いて3種類の樹脂粒子を作製し、実施例D4～D6とした。

これらアクリルモノマーの組成を下記表4に記載する。

【0053】

【表4】

表4: モノマー組成と測定結果

モノマー組成	圧縮荷重 (mN)	圧縮変位 (μ m)	粒径 (μ m)	圧縮 変形率 (%)	圧縮率60% 時の荷重値 (mN)	
AH600:A-HD=5:95	53.58	2.85	5.40	53	—	比較例 d1
AH600:A-HD=10:90	40.73	2.79	5.07	55	—	比較例 d2
AH600:A-HD=25:75	45.36	3.49	5.33	66	31.37	実施例 D1
AH600:A-HD=35:65	50.82	3.77	5.33	71	25.04	実施例 D2
AH600:A-HD=45:55	48.77	3.95	5.63	70	23.92	実施例 D3
1,4-BG	37.72	3.41	5.23	65	28.02	実施例 D4
A-NPG	50.11	3.72	5.50	63	20.99	実施例 D5
NPG	18.30	3.22	5.05	64	11.89	実施例 D6

* 上記表中のモノマー組成の比率はモノマーの配合重量の比率である

【0054】

ここでは、2官能ウレタンアクリレートとしては、共栄社化学（株）製の商品名AH600を用いた。また、2官能アクリル酸エステルとしては、ネオペンチルグリコールジアクリレート（新中村化学工業（株）製の商品名「A-NPG」）を用い、2官能メタクリル酸エステルとしては、1,4-ブタンジオールジメタクリレート（共栄社化学（株）製の商品名「1,4-BG」）と、ネオペンチルグリコールジメタクリレート（新中村化学工業（株）製の商品名「NPG」）を用いた。

【0055】

上記表4から明かなように、アクリルモノマー100重量部に対し、ウレタンアクリレートが25重量部以上含有された実施例D1～D3は、最大圧縮変形率が60%以上であった。特に、ウレタンアクリレートの含有量が35重量部以上であった実施例D2、D3は、圧縮率60%時の荷重が30mN未満と小さかった。

また、ウレタンアクリレートを含有しないアクリルモノマーを用いた実施例D4～D6は、最大圧縮変形率が60%以上であり、かつ、圧縮率60%時の荷重が30mN以下であったが、ウレタンアクリレートを用いた実施例D1～D3に比べて破断時の圧縮荷重の値が小さい傾向があった。

【0056】

表1、2に記載した実施例A1～A10、B1～B5と、表3、4に記載した実施例C1～C6、D1～D6とを比べると、実施例A1～A10、B1～B5は「圧縮率60%時の荷重」が30mN以上60mN以下であったのに対し、実施例C1～C6、D1～D6は「圧縮率60%時の荷重」がほぼ30mN以下になっている。

【0057】

これらのことから、実施例C1～C6のように、長鎖の直鎖構造を有するアクリル酸エステルと分枝構造を有するアクリル酸エステルのいずれか一方又は両方を含むアクリルモノマーを用いた樹脂粒子や、実施例D1～D6のように2官能ウレタンアクリレートとアクリル酸エステルとの混合物や、2官能（メタ）アクリル酸エステルからなるアクリルモノマーを用いた樹脂粒子は、少ない荷重

で圧縮変形することがわかる。

【0058】

<比較例 e>

アクリルモノマーとして、オリゴマータイプのウレタンアクリレート又は I P D I (Isophorone Diisocyanate) タイプのウレタンアクリレートと、アクリル酸エステルとの混合物を用いた以外は上記実施例 A 1 と同じ条件で比較例 e 1 ～ e 6 の樹脂粒子を作製した。

【0059】

また、その他の比較例として、アクリル樹脂以外の樹脂 (DVB:ジビニルベンゼン) からなり、膜乳化法により形成された樹脂粒子を比較例 e 7 とし、アクリル樹脂以外の樹脂 (BG:ベンゾグアナミン-メラミン-ホルマリン縮合物) からなり、膜乳化以外の方法で作製された樹脂粒子 (ここでは、市販品である日本触媒 (株) 製の商品名「エポスター」を用いた) を比較例 e 8 とした。

これら比較例 e 1 ～ e 8 の樹脂粒子のアクリルモノマーの組成を下記表 5 に示す。

【0060】

【表 5】

表 5: モノマー組成と測定結果

モノマー組成	圧縮荷重 (mN)	圧縮変位 (μ m)	粒径 (μ m)	圧縮 変形率 (%)	圧縮率 60% 時の荷重値 (mN)	膜 乳 化	
UA-4200:A-HD=25:75	18.2	2.43	5.33	46	—	○	比較例 e1
UA-4400:A-HD=25:75	24.9	2.57	5.40	48	—	○	比較例 e2
UV-7000B:A-HD=15:85	37.48	3.31	5.81	57	—	○	比較例 e3
UV-7000B:A-HD=25:75	32.31	3.21	5.35	60	14.70	×	比較例 e4
UV-7000B:A-HD=35:65	37.65	3.31	5.65	59	—	○	比較例 e5
UA-2BDP:A-HD=25:75	62.80	2.82	5.23	54	—	△	比較例 e6
DVB=100	18.82	2.45	5.07	48	—	○	比較例 e7
BG=100	30.36	3.24	5.74	56	—	○	比較例 e8

* 上記表中のモノマー組成の比率はモノマーの配合重量の比率である

【0061】

ここでは、オリゴマータイプのウレタンアクリレートとして、ポリエーテルタイプの 2 官能ウレタンアクリレートである新中村化学工業 (株) 製の商品名「U

A-4200」と、ポリエステルタイプの2官能ウレタンアクリレートである新中村化学工業(株)製の商品名「UA-4400」と、2～3官能のウレタンアクリレートのオリゴマーである日本合成化学工業(株)製の商品名「UV-7000B」を用いた。また、IPDIタイプのウレタンアクリレートとして、2官能ウレタンアクリレートである新中村化学工業(株)製の商品名「UA-2BD、P」を用いた。

【0062】

これら比較例e1～e8の樹脂粒子を用いて、上記実施例A1と同じ条件で、「圧縮荷重」、「初期粒径」、「圧縮変位」、「最大圧縮変形率」、「圧縮率60%時の荷重」を測定し、「膜乳化」を評価した。

上記表5から明かなように、比較例e1～e3、e5、e6は最大圧縮変形率が60%未満であった。比較例e4は最大圧縮変形率が60%であったが、膜乳化により形成される液滴径が大きく、不揃いであり、形成される樹脂粒子の粒径の多くが10 μ m以上になってしまった。

【0063】

これらのことから、オリゴマータイプ又はIPDIタイプのウレタンアクリレートは本願発明の樹脂粒子には適さないことがわかった。

また、アクリル樹脂以外の樹脂で構成された比較例e7と、膜乳化法以外の方法で形成されたe8の樹脂粒子も最大圧縮変形率が60%未満であった。

【0064】

以上は、内筒22の外側に位置する第一の空間25に処理液32を供給し、該処理液32を第一の空間25から第二の空間26に圧入する場合について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、内筒22の内側の第二の空間26に処理液を供給し、該処理液を第二の空間26から内筒22の外側の第一の空間25に圧入することもできる。

【0065】

多孔質膜もSPG膜に限定されるものではなく、種々の多孔質セラミック膜、又は、PTFE(四弗化エチレン)膜等の有機系多孔質膜を用いることができる。

また、外筒 21 や多孔質膜の形状も円筒形状に限定されるものではなく、角柱状など種々の形状のものを用いることができる。

【0066】

処理液に添加する重合開始剤も特に限定されるものではなく、ラウロイルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサンエート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサンエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサンエート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) など種々のものを用いることができる。

【0067】

以上は媒体液の主成分として水を用いる場合について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、アクリルモノマーよりも親水性の高いものであれば、種々の親水性溶媒を用いることができる。

【0068】

媒体液に添加する高分子分散安定剤もポリビニルアルコールに限定されるものではなく、例えば、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセトアミド、ポリビニルアルキルエーテルなど種々のものを用いることができる。高分子分散安定剤の添加量は特に限定されるものではないが、媒体液 100 重量部に対し、0.3 重量部以上 1.0 重量部以下が好ましい。

【0069】

以上は、液滴 33 中のアクリルモノマーを加熱により重合させる場合について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、予め処理液に光重合開始剤を添加しておき、液滴 33 のアクリルモノマーを紫外線照射により重合させることもできる。

【0070】

樹脂粒子表面に付着させる導電性材料は金属に限定されるものではなく、カーボン等種々のものを用いることができる。また、導電性材料を付着させる方法も特に限定されるものではない。

本発明の樹脂粒子の用途は導電性粒子に限定されるものではなく、例えば、樹

脂粒子をそのまま接着剤に添加し、所謂スペーサー粒子として用いてもよいし、バックコーティング材の充填剤として用いることもできる。

【0071】

【発明の効果】

膜乳化法により作製された本願発明のアクリル樹脂粒子は、最大圧縮変形率が60%以上と大きく、かつ、60mN以下の小さい荷重で圧縮率60%に変形する。本発明の樹脂粒子の表面に導電性材料を付着させた導電性粒子が接着材料に分散された異方導電性接着剤を配線板の接続に用いると、配線板の金属配線板に挟まれた導電性粒子は大きく圧縮変形する上、導電性粒子の破断も起こり難いので、導通信頼性の高い電気装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に用いる乳化装置の一例を示す断面図

【図2】 乳化槽を説明する斜視図

【図3】 (a)、(b)：乳濁液を形成する工程を説明する図

【図4】 (a)、(b)：樹脂粒子を形成する工程を説明する図

【図5】 本発明の導電性粒子の一例を説明するための図

【図6】 本発明の導電性粒子を用いた異方導電性接着剤の一例を説明する図

【図7】 (a)～(c)：異方導電性接着剤を用いて配線板を接続する工程を説明する図

【図8】 (a)、(b)：従来技術の導電性粒子を用いた異方導電性接着剤で配線板を接続する工程を説明する図

【符号の説明】

30……樹脂粒子

32……処理液

33……処理液の液滴

35……乳濁液

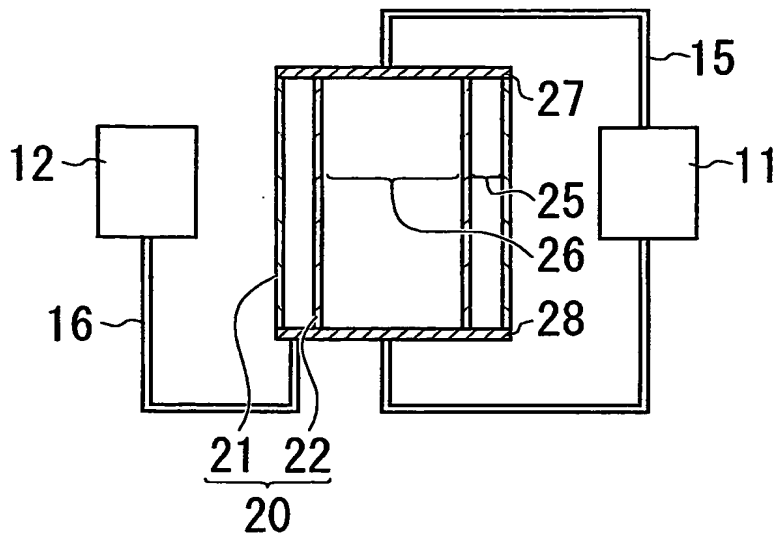
36……導電層（導電材料）

37……導電性粒子

【書類名】 図面

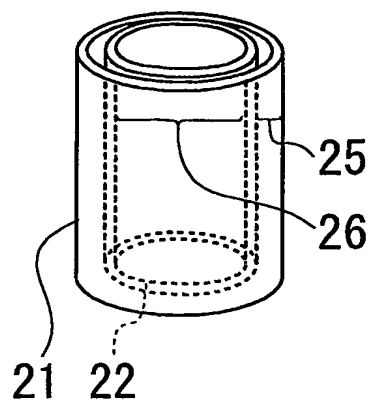
【図1】

10

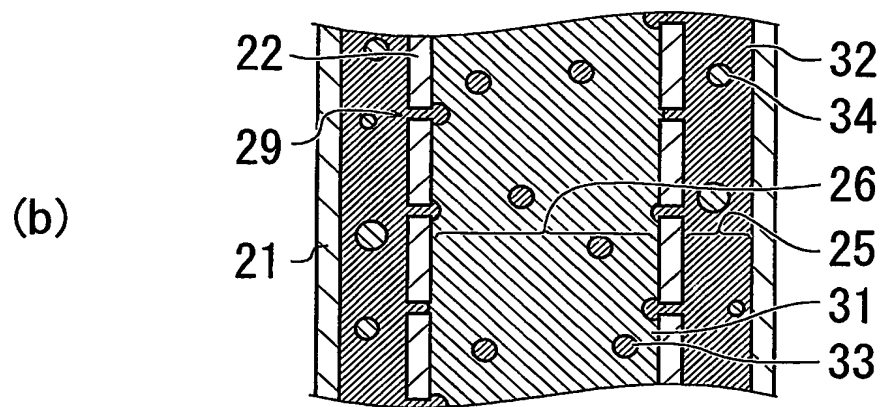
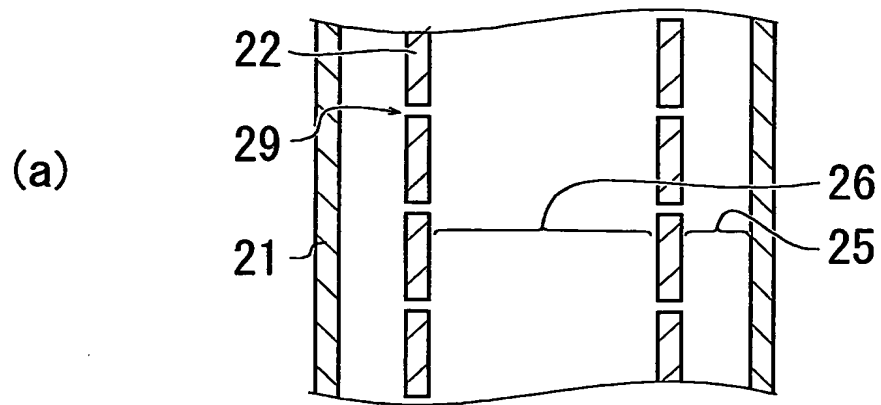


【図2】

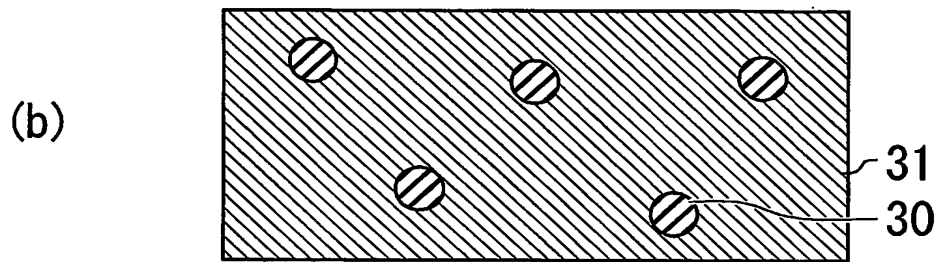
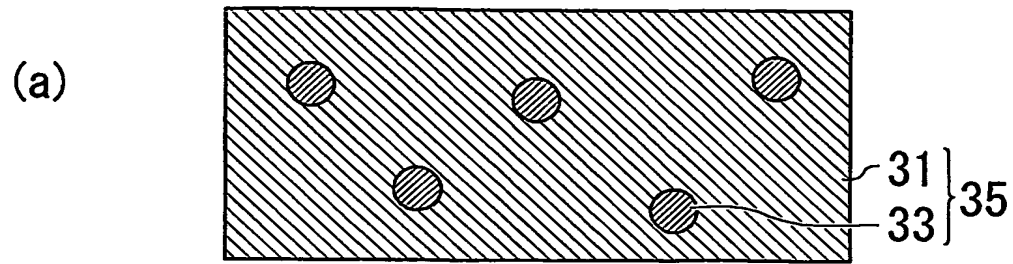
20



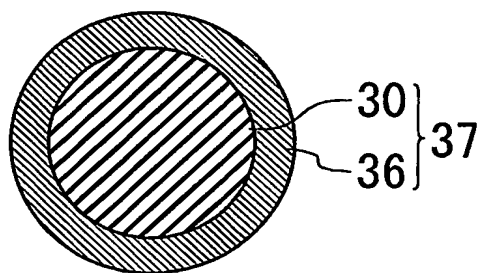
【図 3】



【図 4】

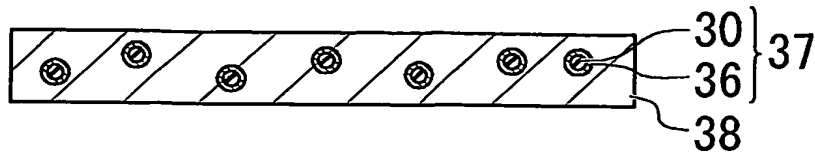


【図 5】

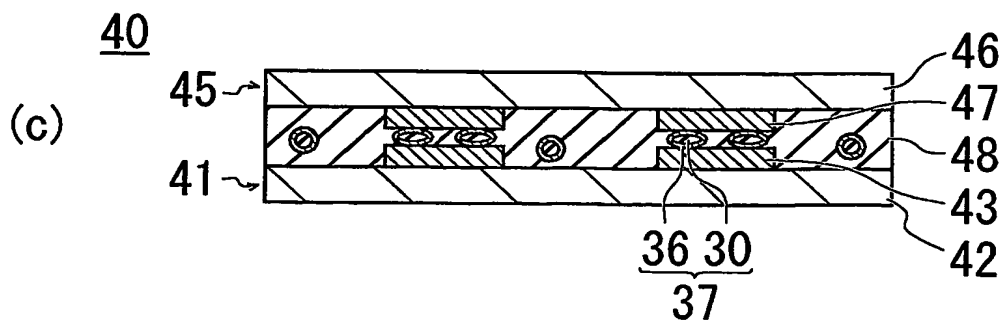
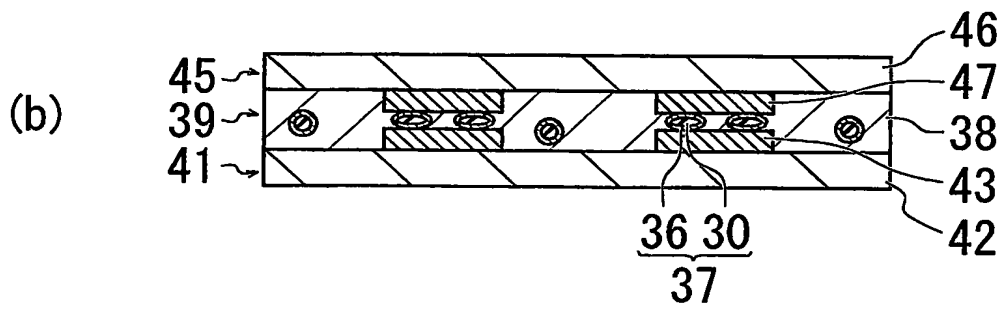
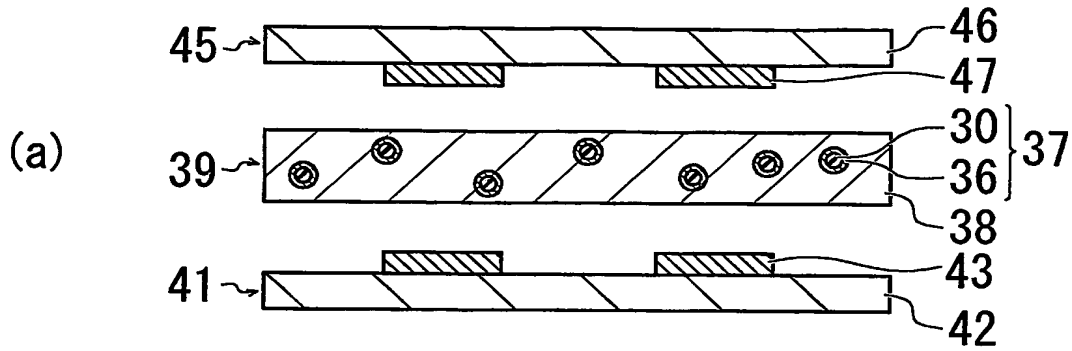


【図 6】

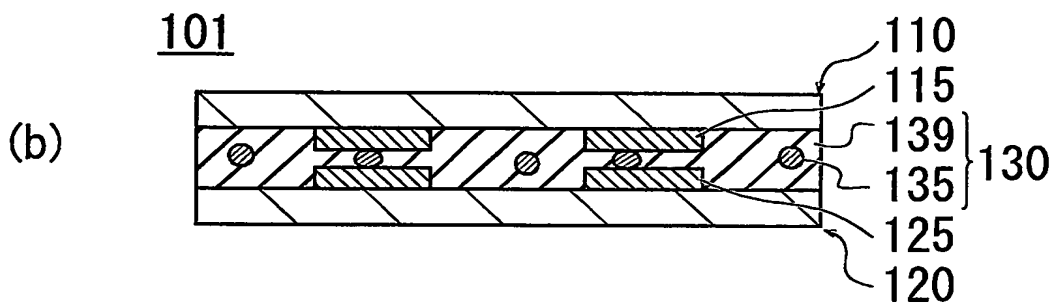
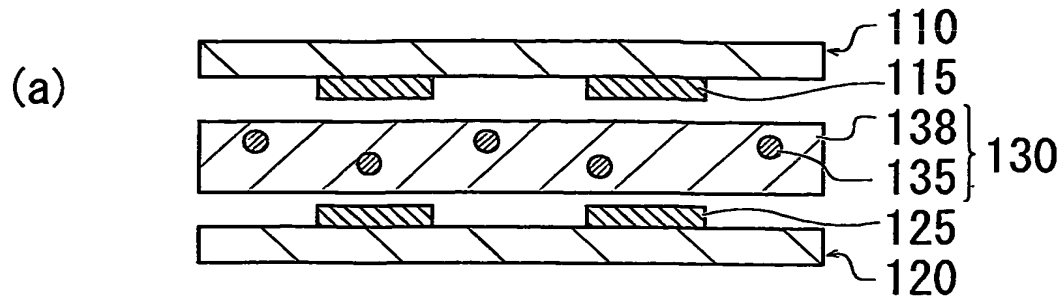
39



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要 約】

【課題】 圧縮変形量の大きい導電性粒子を構成する樹脂粒子を得る。

【解決手段】 本発明の樹脂粒子 30 は、アクリル樹脂で構成され、最大圧縮変形量が 60% 以上と大きいだけでなく、60% 圧縮変形するのに必要な荷重が 60 mN 以下と小さい。従って、この樹脂粒子 30 の表面に導電材料を付着して、樹脂粒子 30 の表面に導電層 36 が形成された導電性粒子 37 を製造し、該導電性粒子 37 を接着材料 38 中に分散させた異方導電性接着剤 39 を用いて配線板 41、45 の接続を行うと、配線板 41、45 の金属配線 43、47 に挟まれた導電性粒子 37 は少ない荷重で大きく変形するので、導通信頼性の高い電気装置 40 が得られる。

【選択図】 図 7

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-165439
受付番号	50200822361
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 6月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 6月 6日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-165439

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000108410]

1. 変更年月日

1990年 8月 7日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号

氏 名

ソニーケミカル株式会社

2. 変更年月日

2002年 6月13日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イース
トタワー8階

氏 名

ソニーケミカル株式会社